

山形大学紀要(工学)第15巻 第2号 昭和54年2月
Bull. of Yamagata Univ., Eng., Vol.15, No.2, Feb. 1979

単源蒸着による ZnTe 薄膜の形成とその性質

千葉 宗男・熊谷 泰爾・奥山 克郎

工学部 電子工学科

(昭和53年9月30日受理)

1. まえがき

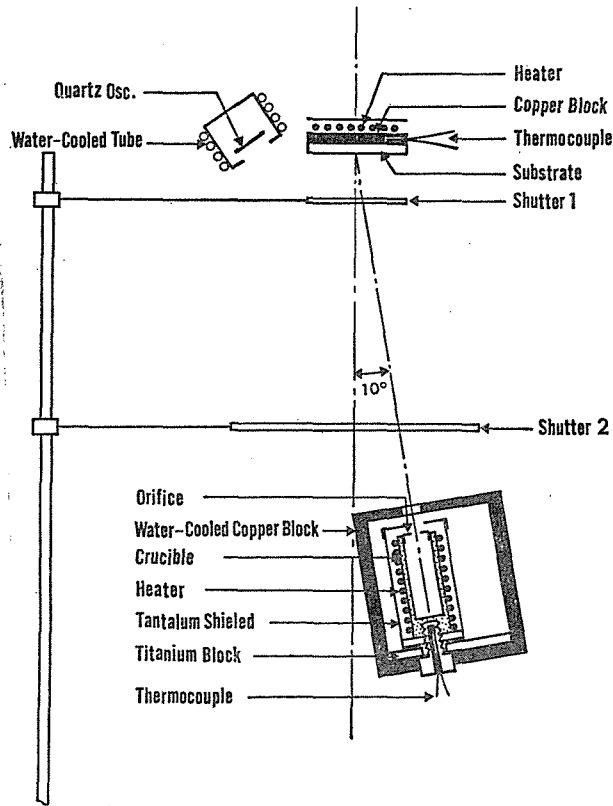
ZnTe は基礎吸収端が可視域 (5490\AA)⁽¹⁾ にあり、直接遷移形のバンド構造 (バンドギャップ 2.23 eV)⁽²⁾ をしており、かつ、大きな電気光学係数とポッケルス効果を有するため、発光素子、光変調、光偏光などの光学電子素子やトランスジューサなどの音響電子素子の半導体材料として非常に有望視され、多方面から研究が行なわれている。^{(3)~(6)} ZnTe 結晶は安定な状態で Zn の空格子を含み、これが浅いアクセプタ準位として作用するために電気伝導型は P 型伝導を示すと考えられている。^{(1) (7)} この ZnTe を真空蒸着法で形成し、上記の電子素子へ応用する場合、アクセプタとして作用する Zn 空格子等の欠陥の少ない、また、化学量論的組成からのずれの小さい薄膜の形成が必要である。単源蒸着法による速い蒸着速度 (約 $300\sim 500\text{\AA}\cdot\text{SEC}^{-1}$) での ZnTe 薄膜の形成⁽⁵⁾ や、超高真空中での分子線エピタキシン (MBE) 法による ZnTe エピタキシャル薄膜の形成⁽⁸⁾ が報告されている。しかし、前者は X 線ディフラクトメータ法による膜構造の解析では Zn と Te の微結晶が ZnTe 微結晶粒とともに形成膜中に存在することが認められており、また膜厚の制御が難しい。MBE 法による形成は超高真空装置を必要とするので経済的に難点がある。

これらの難点を改善するため 2 源蒸着法による新しい ZnTe 薄膜の形成に関する研究を行っている。^{(9) (10)}

2 源蒸着で形成した ZnTe 膜と広く行われている単源蒸着法で形成した ZnTe 膜と比較するため、蒸着速度 (Deposition Rate; D.R. と略称する) の範囲、 $0.9\sim 21\text{ \AA}\cdot\text{SEC}^{-1}$ のもとで ZnTe 膜を単源蒸着法で形成した。本文では、まず形成膜の性質に及ぼす基板温度 (Substrate Temperature; T_s と略称する)、D.R. および基板の効果を調べた結果を報告する。

2. 実験装置および実験方法

この実験で使用した蒸着装置の構成図を第 1 図に示す。排気系は、油回転ポンプ、油拡散ポンプの組合せにより 10^{-5} Torr 台まで引くことができ、液体窒素トラップを併用することにより、蒸着中 $3\sim 5\times 10^{-6}$ Torr の真空度に保つことができる。蒸発源は直径 12mm、深さ 15mm のボロンナイトライド (BN) 製ルツボと噴出口径 2mm のオリフィスを組合せたクヌッセンセル型ルツボを製作し使用した。このルツボをチタン板に固定



第1図 蒸着装置概略

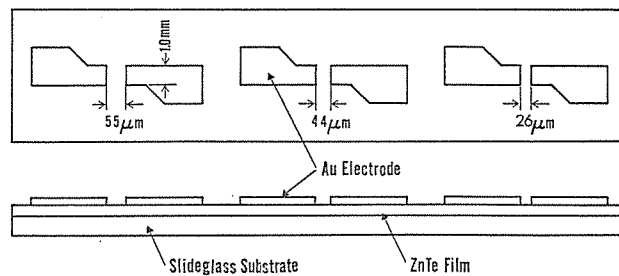
Fig. 1. Configuration of deposition apparatus

し、基板と噴出口の中心との距離は約 150mm で、角度は 10度 にセットしてある。ルツボはスパイラルタングステンヒータで加熱し、ヒータの外側には放射熱を少なくし熱効率を上げるために、タンタルしゃへい板を設けてある。そして、このルツボ加熱ヒータによる T_s の上昇を防ぐため、ルツボの噴出口をのぞき、水冷銅板シェラウドで覆ってある。ルツボの温度は噴出口とは反対のルツボの下部に圧着してあるアルメルクロメル熱電対で測定した。蒸発試料はフルウチ化学 K.K. 製の純度 5N の $ZnTe$ 塊 (2~5 mm) を粉碎し、粉末状にして使用した。蒸着に用いた基板は、つぎの 3 種類の基板; 1), X 線ディフラクトメータ測定用および比抵抗測定用に洗浄スライドガラス基板, 2), 透過電子顕微鏡透過電子線回折用に空气中劈開した (100) $NaCl$, ならびに 3), 空气中劈開した (100) $NaCl$ 上にカーボンを蒸着し、ガラス (アモルファス) 基板と等価であるとした基板をそれぞれ用いた。基板の温度むらをなくし、一様な温度にするため基板に厚さ 5 mm の銅板を密着させ、この銅板の背面からタングステンヒータで加熱し、 T_s を高めた。蒸着する前に蒸着時の T_s よりも 100°C 高い温度で 1 時間程ガス出しをした後、設定蒸着 T_s に下げ蒸着を開始した。この蒸着 T_s は、基板に密着してある銅板に埋込んであるアルメルクロメル熱電対で測定し、温度制御装置を用いて蒸着中 $\pm 3^\circ C$ の誤差で設定値に保った。

D.R. と膜厚は基板ホルダに隣接して設置してある水晶振動子の周波数変化 Δf (Hz) をデジタル式の周波数計でモニタした。この水晶振動子は、基板加熱ヒータ等からの放射熱による温度変化のために生ずる発振周波数の変動をなくすために、回りに銅パイプを巻き水冷却し、一定温度に保つことにより測定値の信頼性を高めてある。

蒸着は次のようにして行った。初め基板直下のシャッタ 1 を閉じておき、シャッタ 2 を開いた状態で水晶振動子で D.R. をモニタしながらルツボを加熱し、D.R. がのぞみの値になったことを確認した後、シャッタ 2 を閉じる。次に、シャッタ 1, 2 を同時に開き蒸着を開始する。水晶振動子の発振周波数が目標とする膜厚に対応する周波数変化に達したところで、シャッタ 1, 2 を閉じて蒸着を終了する。蒸着中の D.R. は 15 秒毎、あるいは 30 秒毎当りの水晶振動子の周波数変化 Δf (Hz) をモニタしながらルツボの加熱ヒータ電流を制御し、設定値の $\pm 10\%$ 内の変動におさえた。蒸着膜の膜厚は干渉膜厚計で測定し、D.R. は膜厚を蒸着時間で割って出した。

NaCl (100) 面およびカーボン蒸着してある NaCl 基板に蒸着した ZnTe は蒸留水に基板ごと浸し、NaCl が水に解けて浮いてくる ZnTe 蒸着膜をメッシュですくい取り、電子顕微鏡（日本電子、JEM-200A）を使用して透過電子顕微鏡、透過電子線解析法により、それぞれ蒸着膜の表面を観察し、結晶配向を調べた。スライドガラス基板に蒸着した ZnTe 結晶配向は X 線ディフラクトメータ法により調べた。スライドガラス基板に蒸着した ZnTe 膜の抵抗は非常に大きく、Hall 効果測定はできなかった。そのため ZnTe 膜の電気的特性は、電源—電流検出用負荷抵抗（東亜電波 AD-7）—試料の直列に接続した測定回路で、直流マイクロボルトメータ（東亜電波 PM-17A 型）を用いて電流検出用負荷抵抗の降下電圧を測定し、抵抗を求め、比抵抗を出した。試料の抵抗は $10^8 \sim 10^{10} \Omega$ と非常に高いため、電流検出用負荷抵抗 1.0 あるいは 10K Ω は無視した。電極には金の蒸着膜



第 2 図 比抵抗測定用金電極の構造

Fig. 3 Configuration and dimensions of Au electrodes for the resistivity measurement

を使用した。ZnTe 薄膜を形成後、試料を再び他の蒸着装置に封入し、ZnTe 薄膜の上部に金を蒸着する。第 2 図に電極の形状を示す。電極は電極間距離 26 μm , 44 μm , 55 μm の 3 種類を、1 基板に形成した ZnTe 蒸着膜上に同時に設けることができる。抵抗は電流—電圧の関係をプロットし、プロットが線型の部分（一般にバイアス電圧が 5 V 以下）で測定

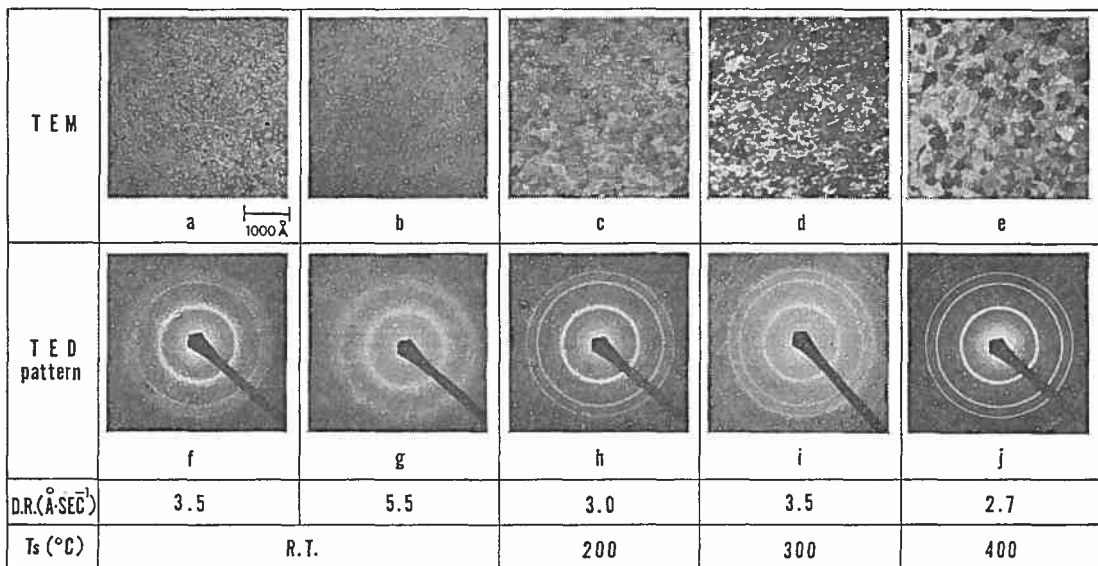
した。比抵抗 ρ はこの3種類の電極間距離の抵抗の測定結果より、式 $\rho = (wd/l)R$ (w : 電極の幅, d : 膜厚, l : 電極間距離, R : 抵抗値) を用いて出した。

3. 実験結果および検討

3.1 アモルファス基板（スライドガラス基板とカーボン蒸着した NaCl 基板）に蒸着した ZnTe 膜

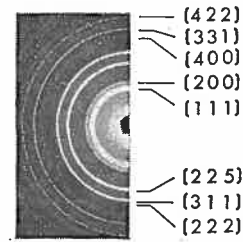
透過電子顕微鏡によって蒸着膜の表面および結晶性を観察するには、試料を基板から剝離し、銅メッシュ上に固定する必要がある。スライドガラス基板を用いた場合、ZnTe 蒸着膜は基板との付着力が強く、基板から剝離することが出来ない。そこで、アモルファスであるスライドガラス基板と等価にするため、空气中劈開した NaCl (100) 面上にカーボン膜を蒸着し、これをアモルファス基板として用いる。

カーボン蒸着した NaCl 基板上に、D.R. が $2.7\text{--}3.5\text{\AA}\cdot\text{SEC}^{-1}$ のもと、蒸着時の T_s を室温 (Room Temperature; R.T. と略称する), 200°C , 300°C , 400°C にそれぞれ変えて蒸着した ZnTe 薄膜と、 T_s を R.T. にしておいて D.R. = $5\text{\AA}\cdot\text{SEC}^{-1}$ で蒸着した ZnTe 薄膜の透過電子顕微鏡写真 (Transmission Electron Micrograph; TEM) と透過電子線回折 (Transmission Electron Diffraction; TED) パターンを第3図に示す。第4図は鮮明な電子線回折線の測定例を示す。この薄膜は $T_s=400^\circ\text{C}$ のカーボン蒸着した NaCl 基板上に D.R. = $5.5\text{\AA}\cdot\text{SEC}^{-1}$ で形成し、蒸着中電子線照射を行なったものである。この回折パター



第3図 カーボン蒸着した NaCl 基板に蒸着した ZnTe 薄膜の透過電子顕微鏡写真 (TEM) と透過電子線回折 (TED) パターン

Fig. 3 TEM and TED patterns of ZnTe thin films deposited on a NaCl substrate coated with carbon



第 4 図 形成 ZnTe 薄膜の鮮明な透過電子線回折パターン

Fig. 4 Clear-cut TED pattern of a prepared ZnTe thin film

ンの回折リングは、すべて立方晶 (β 相、閃亜鉛鉱型) ZnTe からで、六方晶 (α 相、ウルツ鉱型) ZnTe や単体の Zn や Te からの回折リングは観測されなかった。第 3 図に示す試料の回折線は第 4 図のそれと同じものから構成されており、したがって第 3 図で得られた蒸着膜は立方晶 (β 相、閃亜鉛鉱型) ZnTe からなっており、六方晶 (α 相、ウルツ鉱型) ZnTe や単体の Zn や Te は混在していないと考えられる。Ts=R.T. で蒸着した膜の TED パターン第 3 図-f では、内側から ZnTe (111) 面、(220) 面、(311) 面からの回折リングが見られるが、いずれの回折リングもぼけており、リングとハローが混在している。これよりこの蒸着膜は、ZnTe の微結晶粒とアモルファス成分とが混在した膜構造をしていると考えられる。Ts を 200°C, 300°C, 400°C で蒸着した膜の回折パターン第 3 図-h, i, j を見ると、室温基板に蒸着した膜の回折パターン第 3 図-f では、前述したように ZnTe (111) 面、(220) 面、(311) 面からの回折リングはハローを含んでいるが、Ts が高くなるにしたがいこのハローは弱くなって回折リングは明瞭になってきており、Ts が 400°C の膜ではハローが完全になくなり、回折リングが鮮明になっており、ZnTe(111) 面からの回折が一番強い。TEM 第 3 図-a, c, d, e より、ZnTe 蒸着膜の結晶粒径は、室温基板では約 50~100Å で、Ts が 400°C の膜では約 300Å になっており、Ts が高くなると共に大きくなっているのがわかる。これらのことより、D.R. を一定に保って ZnTe を蒸着した場合、Ts が高くなるにしたがい、形成される ZnTe 蒸着膜の構造は、アモルファス成分が消え、結晶粒が成長し、ZnTe (111) 面が基板に対して平行に優位配向する多結晶膜構造へと変わることがわかる。

次に蒸着膜に対する D.R. の影響を調べるために、Ts を R.T. で、D.R. を $5.5\text{\AA}\cdot\text{SEC}^{-1}$ で蒸着した膜の TEM と TED パターンが第 3 図-b と g である。Ts が R.T. で、D.R. が $3.5\text{\AA}\cdot\text{SEC}^{-1}$ の膜は、前述したように ZnTe (111) 面、(220) 面、(311) 面からの回折リングはぼけてはいるが区別でき、結晶粒径が約 50~100Å の微結晶とアモルファス成分が混在している膜構造をしている。しかし D.R. が $5.5\text{\AA}\cdot\text{SEC}^{-1}$ で蒸着した膜は、(220) 面と (311) 面からの回折リングは区別できず、結晶粒も区別できないほど小さくなっている。したがって Ts を一定にして D.R. を変えて蒸着した場合、D.R. が速い膜ほど結晶粒は小さくなり、アモルファス成分が増加し、多結晶構造からアモルファス構造へと変わる。このことは他の Ts 値においても確められた。

スライドガラス基板に蒸着した ZnTe 蒸着膜の結晶配向を X 線ディフラクトメータ法で調べた結果を表 1 に、そして Ts が R.T. で、D.R. を変えて蒸着した膜の X 線回折パター

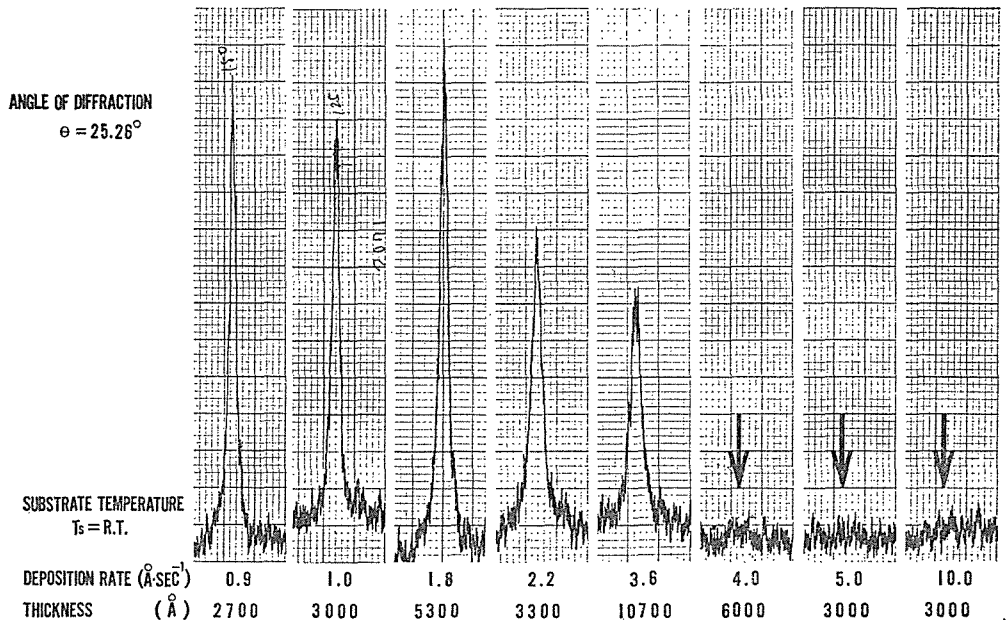
表 1 スライドガラス基板に蒸着した ZnTe 膜の X 線回折データ

Table 1 X-ray diffraction data for ZnTe films deposited on a slideglass.

Ts (°C)	D.R. (Å•Sec ⁻¹)	I/Imax (%) (hkl)				I(111)
		(111)	(220)	(311)	(222)	
R.T.	0.9	100	—	—	—	49.0
	1.3	100	—	—	—	44.2
	1.8	100	—	—	—	37.0
	8.6	100	—	—	—	8.4
	4.0	—	—	—	—	—
200	1.6	100	7.0	7.0	—	44.0
	2.4	100	26.0	15.8	—	38.0
	3.2	100	92.3	38.0	—	17.0
	6.2	100	57.0	47.6	—	8.0
	17.0	—	—	—	—	—
300	0.9	100	—	—	—	65.0
	1.7	100	—	—	5.0	59.0
	2.4	100	—	—	5.0	50.0
	6.8	100	—	8.6	6.1	48.0
	21.0	100	70.0	—	—	15.0
400	1.3	100	2.0	5.0	—	81.0
	2.8	100	—	5.0	—	109.0
	7.1	100	—	6.6	—	86.0
	17.0	100	—	—	—	8.7
A S T M		100	80	35	4	

ンを第5図に示してある。回折はすべて立方晶（ β 相，閃亜鉛鉱型）ZnTe 格子面からであった。各面からの回折強度 $I(hkl)$ は，記録紙に記録された回折線のピークの長さを定規で直接計り，最大値を 100 として正規化してある。I (111) は，回折強度 $I(hkl)$ が膜厚に比例すると仮定して，膜厚のそろっていない試料の (111) 面からの回折強度 $I(111)$ を比較するために，膜厚 3000Å の試料からの回折強度で規格化された値を表わす。ランダムサンプルとして ASTM カードのデータも並記する。Ts が R.T. で D.R. が 0.9~3.6 Å•SEC⁻¹ の膜では，第5図に示してあるように回折角 θ は 25.26° で回折線は (111) 面からだけで，(111) 面が基板に平行に優位配向している膜構造をしている。D.R. を速くし 4.0 Å•SEC⁻¹ 以上で蒸着した膜では，ZnTe のどの面からの回折線も現われておらず，膜はアモルファス構造になっている。このことは前に述べた TED パターンの結果と一致している。

Ts が 200°C の蒸着膜では，D.R. が 1.6~6.2 Å•SEC⁻¹ において，ZnTe (111) 面の回折線の他に，(220) 面，(311) 面からの回折線も現われている。3.2 Å•SEC⁻¹ で蒸着した膜では，(111) 面，(220) 面，(311) 面からの回折線の相対強度は，ランダムサンプル



第5図 室温スライドガラス基板に蒸着した ZnTe 膜の X 線ディフラクトパターン

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of ZnTe films deposited on a slideglass at room temperature

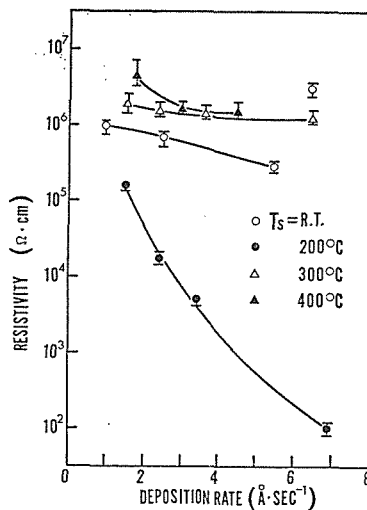
の ASTM カードのデータに近く、膜はランダムに近い配向をしている。D.R. がこの $3.2 \text{ \AA} \cdot \text{SEC}^{-1}$ よりも $2.4 \text{ \AA} \cdot \text{SEC}^{-1}$, $1.6 \text{ \AA} \cdot \text{SEC}^{-1}$ と遅くなるほど、回折線の相対強度は (111) 面からのが強くなり、膜は (111) 面が基板に対して平行になる優位配向が強くなることを示す。逆に、室温基板では形成薄膜がアモルファスとなる $\text{D.R.} = 4.0 \text{ \AA} \cdot \text{SEC}^{-1}$ よりも速い速度 $6.2 \text{ \AA} \cdot \text{SEC}^{-1}$ で、 $T_s = 200^\circ\text{C}$ で形成された薄膜では (111) 面からの回折線相対強度は強く、基板温度が薄膜の優位配向を促進することを表わす。しかしこの場合、D.R. をさらに速くし $17 \text{ \AA} \cdot \text{SEC}^{-1}$ で蒸着した膜ではどの面からの回折線も現われず、膜が一転してアモルファス構造になることを示している。 $T_s = 300^\circ\text{C}$ の膜において $\text{D.R.} = 21 \text{ \AA} \cdot \text{SEC}^{-1}$ で蒸着した膜でも、(111) 面からの回折線がある。しかし $T_s = \text{R.T.}$, 200°C の結果より、 300°C の T_s においても、さらに D.R. を速くすると、膜はアモルファスになると予想される。 T_s が 400°C の場合、表にあげてある $1.3 \sim 17 \text{ \AA} \cdot \text{SEC}^{-1}$ の D.R. では、どの膜も (111) 面が基板に平行な優位配向している。この場合も $T_s = 300^\circ\text{C}$ の時と同様、さらに D.R. を速くした蒸着膜はアモルファスになると思われる。

I (111) を見ると、 $T_s = 400^\circ\text{C}$ で $\text{D.R.} = 1.3 \text{ \AA} \cdot \text{SEC}^{-1}$ の膜をのぞいて、いずれの T_s においても D.R. が遅い膜ほど ZnTe (111) 面からの回折が強くなっている。このことは、(111) 面が基板に平行に優位配向する ZnTe の積層が、いずれの T_s においても遅い D.R. ほど生じ易いことを示している。又、 $T_s = 300^\circ\text{C}$, $\text{D.R.} = 21 \text{ \AA} \cdot \text{SEC}^{-1}$ の膜のほうが、 $T_s = 400^\circ\text{C}$, $\text{D.R.} = 17 \text{ \AA} \cdot \text{SEC}^{-1}$ の膜より (111) 面からの回折強度 I (111) が強くなっているのをのぞけば、同じ D.R. で蒸着した場合 T_s が高いほど (111) 面からの回折強度

が強く、(111) 面が基板に平行な優位配向した ZnTe 薄膜が形成し易いことも分る。

以上のことより、ZnTe 蒸着膜は、Ts が高く D.R. が遅いほど、結晶粒は大きく ZnTe (111) 面が基板に対して平行な優位配向が強い膜になり、逆に Ts が低く D.R. が速くなるほど、結晶粒は小さくなり、膜はアモルファスになり易いことが分った。

スライドガラス基板に蒸着した ZnTe 膜の D.R. に対する比抵抗 ρ の測定結果を第6図に示す。この測定に用いた試料の膜厚は $3000 \sim 7000 \text{ \AA}$ である。Ts が R.T. の膜の比抵抗 ρ



第6図 ZnTe 膜の比抵抗と蒸着速度の関係

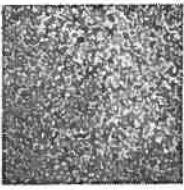
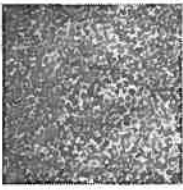

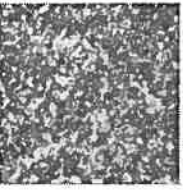
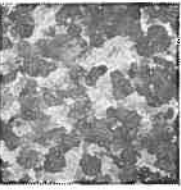





Fig. 6 Resistivity of ZnTe films as a function of the deposition rate

は、Ts=200°C の膜より大きくなっている。これは第3図と表1の結果から分るように、約 $5 \text{ \AA} \cdot \text{SEC}^{-1}$ より遅い D.R. で蒸着しても、他の Ts の膜と違って微結晶粒とアモルファス成分が混在するため、粒界散乱が大きく移動度が小さいことが原因と思われる。前に述べたように、Ts の上昇と共に結晶粒は大きくなるので粒界散乱は減少する。したがって Ts が高くなると比抵抗 ρ は減少すると考えられる。しかし第6図を見ると200°C、300°C、400°C と Ts の上昇と共に比抵抗 ρ は増加している。これはアクセプタ単位として働く Zn 空格子の減少によってキャリア密度が減少するためと推定する。試料の抵抗が非常に高いため、Hall 効果測定を行っていないので、厳密には断言出来ない。D.R. が速くなるにしたがって比抵抗 ρ は Ts=R.T., 300°C, 400°C ではゆるやかに、200°C では急激に減少している。前に第3図の TEM で見たように、D.R. が速くなるに伴って結晶粒が小さくなるので粒界散乱が大きくなり、したがって移動度が小さくなるので比抵抗 ρ は増加すると考えられる。しかし D.R. が速くなるにしたがって比抵抗 ρ が減少しているのは、アクセプタとして働く Zn 空格子の増加によるものと思われるが、前記の Ts の上昇による比抵抗 ρ の増加と同様の理由からこの原因は不明である。Ts=R.T. で D.R.= $6.5 \text{ \AA} \cdot \text{SEC}^{-1}$ の膜の比抵抗 ρ が不連続に急に増加しているが、これは膜全体がアモルファスになっているためと思われる。

スライドガラス基板に蒸着した ZnTe 膜の色は、 $T_s=R.T.$ で蒸着した膜では、 $D.R.=1 \text{ \AA} \cdot \text{SEC}^{-1}$ ではやや透明な赤橙色で、 $D.R.$ がこれよりも速くなるとメタリックな黒褐色を呈する。 $T_s=200^\circ\text{C}$ 、 300°C では、 $R.T.$ の場合と同じく $D.R.$ が遅い膜ほど透明な赤橙色で、 $R.T.$ の場合と同じ $D.R.$ でもより透明な赤橙色に近づいてくる。 $T_s=400^\circ\text{C}$ の場合、 $D.R.$ が $1 \sim 8 \text{ \AA} \cdot \text{SEC}^{-1}$ では膜の色は $D.R.$ にはそれほど依存せず、すべて透明な赤橙色を呈している。すなわち T_s が高く、 $D.R.$ が遅い下で形成した結晶性の良い ZnTe 膜ほど透明な赤橙色を呈し、逆に T_s が低く、 $D.R.$ が速い下で形成した結晶性の悪い膜ほどメタリックな黒褐色を呈する。

3.2. NaCl (111) 面に形成した ZnTe 薄膜

蒸着直前に空气中劈開した NaCl (111) 面に ZnTe を蒸着し、形成した膜の結晶性を調べた。その TEM と TED パターンを第 7 図に示す。これらの薄膜は第 3 図に示したカーボン蒸着 NaCl 基板に蒸着した ZnTe 膜と同時に蒸着して形成した。第 3 図と比べて、 $T_s=R.T.$ と $T_s=200^\circ\text{C}$ では、NaCl (111) 面に蒸着した薄膜はカーボン蒸着 NaCl 基板に蒸着した薄膜の場合と、回折パターンも結晶粒径もともにほとんど同じで、薄膜におよぼす基板の影響は見られない。しかし $T_s=300^\circ\text{C}$ 、 400°C の場合、(111) 面、(200) 面、(311) 面等からの回折リング上にスポットが現われ、結晶粒の大きさは $T_s=400^\circ\text{C}$ でカーボン蒸着 NaCl 基板では約 300 \AA であるのが約 $400 \sim 500 \text{ \AA}$ と大きくなり、結晶性が良くなり、結晶性基板を用いた効果、すなわちエピタキシャル成長が明瞭にあらわれている。 $T_s=R.T.$

TEM					
	a	b	c	d	e
TED pattern					
	f	g	h	i	j
$D.R.(\text{\AA} \cdot \text{SEC}^{-1})$	3.5	5.5	3.0	3.5	2.7
$T_s(^{\circ}\text{C})$	R.T.		200	300	400

第 7 図 NaCl (100) 面に蒸着した ZnTe 薄膜の透過電子顕微鏡写真 (TEM) と透過電子線回折 (TED) パターン

Fig. 7 TEM and TED patterns of ZnTe thin films deposited on a NaCl (100) face

の下でD.R.を $3.5\text{\AA}\cdot\text{SEC}^{-1}$ から $5.5\text{\AA}\cdot\text{SEC}^{-1}$ と速くして蒸着した場合、3.1で述べたようにカーボン蒸着 NaCl 基板上では形成膜は多結晶構造からアモルファス構造に変わり、D.R.の強い影響を受けたが、NaCl (100) 面では第7図-aとb, fとgから分るように、TEM, TED パターン共ほとんど変化は見られず、蒸着膜の結晶性はそれほどD.R.の影響を受けない。

4. むすび

単源蒸着法でZnTe母材の熱蒸発からZnTe薄膜を形成し、基板温度、蒸着速度、基板の種類が形成薄膜の構造および電気的性質におよぼす効果を調べた。その結果、次のことが分った。

(1) 使用したカーボン蒸着 NaCl 基板（アモルファス基板）と空气中劈開したNaCl (100) 基板のどちらの基板においても、得られたZnTe膜は立方晶（ β 相、閃亜鉛鉱型）ZnTe膜で、六方晶（ α 相、ウルツ鉱型）ZnTeおよびZnとTeの存在は認められなかった。

(2) スライドガラス基板（アモルファス基板）では、膜構造に基板温度と蒸着速度の依存性が見られ、基板温度が高く、蒸着速度が遅いほど結晶粒は大きくなり、試料はZnTe (111) 面が基板に平行に優位配向する性質が強くなり、結晶性が良くなる。逆に基板温度が低く、蒸着速度が速くなるほど結晶粒は小さくなり、膜構造はアモルファスになりやすい。

(3) 基板温度が高く、蒸着速度が遅い条件で蒸着した結晶性のよいZnTe膜は透明な赤橙色を呈し、逆に基板温度が低く、速い蒸着速度で蒸着した結晶性の悪い試料はメタリックな黒褐色を呈する。

(4) スライドガラス基板に蒸着したZnTe膜の比抵抗は、蒸着速度の増加とともに減少し、基板温度が 200°C 以上では基板温度の上昇と共に増加する傾向がある。室温基板温度の膜の比抵抗が、基板温度 200°C の膜の比抵抗より大きいのは、結晶粒が小さいので粒界散乱が大きく、移動度が小さいためと考えられる。

(5) 単結晶基板（空气中劈開したNaCl (111) 面）を用いた場合、適切な蒸着条件（例えば、基板温度が 300°C 、蒸着速度が $3.5\text{\AA}\cdot\text{SEC}^{-1}$ ）で蒸着した膜では、エピタキシャル成長が見られ、アモルファス基板を用いた場合より結晶性の良い膜が得られる。

最後に、実験装置の製作に御協力をいただいた本学相沢慶二技官、長沼博技官に深謝申し上げます。また、実験に御協力いただいた佐藤高、佐藤哲也両君に謝意を表します。

文 献

- (1) 青木; 応用物理 4 (1968) 296
- (2) M.L. Cohen and T.K. Bergstressen; Phys. Rev. 141 (1966) 789
- (3) H.D. Riccius and R. Turner; J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 15
- (4) K.Tada and M.Aoki; Japan. J. Appl. Phys. 10 (1971) 998
- (5) 岡本・鵜飼; 電子通信学会論文誌 56-C (1973) 78
- (6) S.Fujita, S.Arai, F.Itoh and T.Sakaguchi; J. Appl. Phys. 46 (1975) 3070

千葉・熊谷・奥山：単源蒸着による ZnTe 薄膜の形成とその性質

- (7) T.L.Larsen and D.A. Stevenson ; J.Appl. Phys. 44 (1973) 843
- (8) 北川・高橋；電気学会論文誌 A- 1 (1977) 19
- (9) 熊谷・田中・千葉・奥山；電気関係学会東北支部連合大会講演予稿集, 2 B 20 (1978)
- (10) 熊谷・千葉・奥山・横戸・丹野；電気関係学会東北支部連合大会講演予稿集 2 B21 (1978)

Preparation of ZnTe Thin Films by Single-Source Vacuum Deposition Method and Their Properties

Muneo CHIBA, Yasuji KUMAGAI and Katsuro OKUYAMA

Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering

Using electron microscopy and X-ray diffraction techniques, crystallinity of ZnTe films prepared by the single-source vacuum deposition method is investigated to compare with that of films prepared by means of co-evaporation. Investigations are made with particular regard to the film formed at the deposition rate and the substrate temperature which range from 0.9 to 21 Å.sec⁻¹, and room temperature to 400 °C, respectively. It is observed that the deposited films consist of polycrystalline only with cubic phase. The crystal orientation is such that the (111) plane is parallel to the substrate surface. Slower deposition rate and higher substrate temperature yield a semi-transparent, reddish orange colored film with larger crystal grain size, enhancing the degree of such a preferred orientation. On the other hand, it is found that higher deposition rate and lower substrate temperature deteriorate the crystallinity: The deposition turns out a grayish brown layer with amorphous structure. Epitaxial growth of cubic ZnTe films is observed on NaCl (100) face cleaved in air.